

明 細 書

酸化物分散強化型白金材料

技術分野

- [0001] 本発明は、白金又は白金合金中に酸化物が分散する酸化物分散強化型白金材料に関する。特に、高温下で長期間強度を保持することができ、また、溶接性が良好な酸化物分散強化型白金材料に関する。

背景技術

- [0002] 白金又は白金合金中に酸化ジルコニウム(ジルコニア)等の金属酸化物が微細に分散された酸化物分散型の白金材料は、高温強度特性、特にクリープ強度に優れることから、環境で使用されるガラス製造装置用の構造材料として利用されている。
- [0003] この酸化物分散型白金材料の製造方法としては、粉末冶金法が一般的に用いられている。この方法では、白金とジルコニウムとの合金粉末を製造し、これを酸化処理することで合金粉末中のジルコニウムを内部酸化して酸化ジルコニウムとし、酸化ジルコニウムが微細分散した白金粉末とし、これを焼結、加工処理を行って白金材料とする。
- [0004] また、本願出願人は、酸化物分散型白金材料について、より高温強度を向上させるべく種々の改良を行っており、例えば、分散粒子の微細な分散に加え、マトリックスである白金又は白金合金の結晶粒径、結晶のアスペクト比を最適化した酸化物分散型白金材料を開示している。この白金材料は、白金懸濁溶液と硝酸ジルコニウム溶液との混合溶液を原料とし、所定の処理を行なうことで水酸化ジルコニウムが担持された白金粉末を製造し、これを成形した後に熱処理、加工処理をして酸化ジルコニウムからなる分散粒子とすると共に、マトリックスの結晶粒径等を調整するものである。
- 特許文献1：特開2002-12926号公報
- [0005] 上記のように、酸化物分散型白金材料は、白金材料の高温強度(クリープ強度)を改善するものであり、その点においては、顕著な効果を有する。しかし、本発明者等によると、これら酸化物分散型白金材料は、強度面においてはきわめて優れているものの、いくつかの改良すべき点があることが明らかとなってきた。

[0006] 酸化物分散型白金材料の改良点としてまず挙げられるのは、高温環境下で長期間使用するときの安定性である。白金材料を使用するガラス製造装置ではその雰囲気温度は、ときに1500℃以上となることがある。本発明者等によれば、酸化物分散型白金材料はかかる高温に長期間晒された際、材料中にボイド(空洞)やブリスター(膨れ)を発生させることがある。このブリスターの問題は、特に薄板の材料の際に生じる可能性が高い。材料中のボイドの存在は、材料全体の強度低下の要因となる。

[0007] また、酸化物分散型白金材料は溶接性においても改良を要する。ガラス溶解槽等は、溶接により製造されるが、酸化物分散型白金材料は、溶接後の接合部において、ブローホール等の溶接欠陥が発生する可能性が比較的高い。この溶接欠陥は看過すれば装置の破断に繋がることとなり、また、検査により事前に発見できたとしても歩留まりの問題が残る。

[0008] そこで、本発明は、酸化物分散型白金材料において、高温での安定的な使用が可能であり、かつ、溶接性においても優れたものを提供することを目的とするものである。

発明の開示

[0009] 本発明者等は、上記した問題点に対し、その要因について検討し、その結果、高温下でのブリスター発生及び溶接時のブローホールの発生の要因として材料中の酸素の挙動に着目した。

[0010] 酸素は分散粒子を構成する元素であり、酸化物分散型の合金にとって不可欠な構成元素である。だが、一般に酸化物分散型白金材料では、材料中の酸素量は分散粒子を構成するための量を超え、添加金属と結合していない原子状又は分子状の酸素が材料中に存在している。これは、その製造方法において高温大気中で処理する工程が必須であり、その際、過剰の酸素が材料中に導入されるおそれがあることによるものと考えられる。

[0011] そして、添加金属と結合しない原子状又は分子状の酸素は、高温環境下において、材料中で拡散・集合しガス状酸素となりボイドやブリスターを構成する。また、溶接時に材料を熔融させた際、原子状又は分子状の酸素は体積膨張してブローホールとなって材料内に残留しやすくなっている。

[0012] 本発明者等は、以上のような考察をもとに、酸化物分散型白金材料中の酸素濃度の適正範囲を検討し、本発明に想到した。

[0013] 即ち、本発明は、白金又は白金合金からなるマトリックス中に添加金属の金属酸化物からなる分散粒子が分散した酸化物分散強化型白金材料において、添加金属と結合した酸素を除く材料中の酸素濃度が、100ppm以下であることを特徴とする酸化物分散強化型白金材料である。

[0014] 本発明において、分散粒子を構成しない酸素の濃度(以下、過剰酸素濃度と称するときがある。)を100ppm以下としたのは、100ppmを超える酸素が存在する場合、高温下又は材料熔融時におけるガス状酸素の形成が顕著となり、ブリストー、ブローホールが生成しやすくなることによる。この酸素濃度は、50ppm以下であるとより好ましく、0ppmに近づくほど良い。尚、従来市販されている酸化物分散型白金材料の過剰酸素濃度は150ppm以上である。

[0015] ここで、過剰酸素濃度を算出する方法としては、白金材料全体の酸素濃度と、添加金属濃度から理論的に求められる酸素濃度に後述する添加金属の酸化率を乗じたものの差を求めることで算出できる。白金材料全体の酸素濃度は、白金材料をカーボンるつぼ中で3000℃程度の温度まで通電加熱して溶解し、この際発生する炭酸ガスを定量分析する酸素濃度分析や、GD-MS等の装置分析により測定することができる。

[0016] また、過剰酸素濃度は、白金材料全体の酸素濃度から添加金属と結合した酸素濃度を差し引くことでも算出できる。ここで、添加金属と結合した酸素濃度は、上記した白金材料全体の酸素濃度を分析する場合において、白金材料を3000℃程度まで徐々に昇温しつつ、各温度における酸素発生量を検出し、白金の融点近傍で検出されるピークと、2500℃以上で検出される添加金属酸化物由来の酸素のピークとを区別し、後者の酸素ピークについて酸素量を定量することで算出できる。

[0017] ところで、本発明においては、白金材料中の酸素濃度を規制することが最も有効であるが、本発明者等によれば、これに加えて分散粒子の状態を規定することも有効である。粒子分散型合金の強化機構は、分散粒子の量(体積分率)によるものではなく、微量であつても微細分散していれば発揮されるものである。特に、上記特許文献1

でも言及しているように、粒子分散型白金材料の強度は、結晶粒のアスペクト比と共に向上するが、このアスペクト比は分散粒子の平均粒子間距離により左右される。即ち、粒子分散型合金においてその強化機構を十分発揮させつつ溶接性を確保するためには、微細な分散粒子を均一に高分散な状態で分散させることが好ましい。

- [0018] かかる観点から、本発明に係る白金材料においては、分散粒子の平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下、平均粒子間距離が $0.01\sim 2.7\mu\text{m}$ であるものが好ましい。分散粒子の平均粒子径を $0.2\mu\text{m}$ 以下とするのは、製造可能な分散粒子の粒径を考慮しつつ、十分な強化を図るためには、この程度微細な粒子を分散させることが必要となるからである。更に、平均粒子間隔の範囲の設定については、白金マトリックスの結晶粒のアスペクト比を向上させるため、及び、強度向上の効果を確保するためである。
- [0019] 一方、分散粒子の量(濃度)については、 $0.01\sim 0.5$ 重量%であるものが好ましい。分散粒子の量は、合金の溶接性には影響を与えるものではないが、粒子分散による強度向上の効果を発揮させるための最低限の量がある。また、合金の加工性(絞り加工性や展延性等)に影響を及ぼす。本発明において分散粒子濃度を $0.01\sim 0.5$ 重量%とするのは、粒子分散による強度向上の効果を発揮させるための最低限必要な濃度が 0.01 重量%だからである。また、加工性を悪化させないためには 0.5 重量%を超える量は好ましくないからである。尚、ブッシングベースプレート等へ加工する場合のように、絞り加工性や展延性がさほど要求されない用途に合金を利用する場合には、上記範囲の分散粒子濃度とするのが好ましく、この範囲内であれば 0.3 重量%、 0.4 重量%としても良い。一方、大型白金装置等へ加工する場合のように、絞り加工性や展延性が要求される用途に合金を利用する場合には、加工性をより高くする分散粒子濃度を $0.01\sim 0.14$ 重量%とその上限値を更に抑えるのが好ましい。
- [0020] また、分散粒子の分散状態及び量が上記範囲にある場合、白金材料中の添加金属は必ずしも全て酸化物の状態にある必要はない。例えば、上述のように、粒子分散型白金材料の製造方法としては、白金合金粉末を酸化して添加金属を酸化させて分散粒子を形成するものがあるが、この場合、酸化処理において全ての添加金属を酸化物としなくても、必要量の分散粒子が微細分散していれば良い。

[0021] そこで、添加金属の酸化率としては、50～100%であるものが好ましい。酸化率とは、白金材料中の添加金属の原子数(モル数)に対する、酸化物となった添加金属の原子数(モル数)の割合を示す。この酸化率を50～100%とするのは、強化白金材料を高温で使用すると、雰囲気中の酸素が白金材料中で拡散していわゆる内部酸化が進行する。その際の酸素拡散は結晶粒界で優先的に起こり、添加金属は酸素が優先的に拡散する結晶粒界へ拡散して析出する。大量の添加金属が結晶粒界で析出すると材料が脆化するため、酸化率の下限を50%に抑えることが必要となるからである。また、酸化率は、(酸化物を形成した添加金属量) / (添加金属量) × 100の計算式により算出することができる。ここで、酸化物を形成した添加金属の量は、白金材料を王水や塩酸－塩素溶液により溶解して残渣を濾別して秤量して添加金属酸化物量を測定することで求めることができる。

[0022] 本発明に係る酸化物分散型白金材料において、好ましい添加金属は、ジルコニウムの他、カルシウム、イットリウム、サマリウムである。これらの酸化物は、白金材料中に安定的に存在し、粒子分散効果による強度向上の効果を発揮し得る。

[0023] また、マトリックスとしては、(純)白金の他、白金合金でも良い。白金合金としては、白金－ロジウム合金、白金－金合金、白金－ロジウム－金合金、白金－イリジウム合金が好ましい。

[0024] 次に、本発明に係る白金材料の製造方法について説明する。本発明に係る酸化物分散型白金材料は、基本的に材料中の酸素濃度を制限するものであり、酸素濃度を低減できるのであれば、従来の製造方法を適用することができる。即ち、白金合金粉末を内部酸化処理した後に、成形固化する方法においては、内部酸化条件を調整して過剰の酸素が材料内に侵入しないようにする。また、特許文献1記載の方法のように、添加金属の水酸化物を担持する白金粉末を成形固化し、これを熱処理して分散粒子を形成する方法においても、熱処理条件により過剰の酸素が材料内に侵入しないようにする。

[0025] 但し、これら内部酸化処理、熱処理の条件を調整するとしても、その条件を明確に定めることが困難である場合がある。また、内部酸化処理、熱処理は高温で行なう必要があるが、高温雰囲気下で行なう処理故に酸化物の成長が生じるおそれがあり生

成した分散粒子の分散状態を理想的なものとするのが困難である。

- [0026] そこで、本発明者等は、本発明に係る酸化物分散型白金材料の製造方法としては、比較的低温で形成できるものが好ましいとし、その具体的な方法として、アトライタのような高エネルギー分散ミルにより白金合金粉末又は合金線材(以下、単に粉末と省略するときがある)を水中で攪拌させ、合金中の添加金属を水(水を構成する酸素)で酸化する方法を見出した。
- [0027] この方法において、高エネルギー分散ミルにより攪拌される粉末は、高エネルギーの衝撃を受けて、粉砕、圧縮、凝着を繰り返す。この過程において、粉末が粉砕される際、新たな表面が露出するが、この新表面は活性であり酸化しやすい状態にあるといえる。従って、この攪拌の雰囲気在水中とすることで、露出した合金の新表面が水により酸化されることとなる。そして、高エネルギー分散ミル内での酸化反応は、高温下でなくとも進行し得るものである。従って、常温下でも合金を酸化させることができるため粒成長の問題は生じ難く、酸化物を理想的な分散状態とすることができるのである。
- [0028] この製造方法では、まず、白金と添加金属とからなる合金粉末又は合金線材を製造する。合金粉末の製造法としては、所定組成の合金溶湯を原料とするアトマイズ法(ガスアトマイズ、水アトマイズ)が好ましい。アトマイズ法では溶解雰囲気の調整が容易にでき、添加金属の酸化を防止しながら好適な粉末を得ることが出来るからである。そして、ここで製造する合金粉末は、粒径 $300\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。これ以上粒径の大きいものを使用すると、後の高エネルギー分散ミルによる処理に多大な時間を要するからである。また、合金線材を用いる場合は、溶解鑄造した合金塊を線引き加工、引抜き加工等により製造する。このとき、装置への導入のために適宜に切断しても良い。
- [0029] そして、合金粉末製造後、合金粉末を水と共に高エネルギーボールミルに導入し、攪拌して合金粉末中の添加金属を酸化させる。高エネルギーボールミルは、容器に粉砕媒体である鋼球やセラミック球が充填され、更に攪拌羽根が配置された装置であり、例えば、アトライタの他、ダイノールミル、ウルトラビスコミルが知られている。
- [0030] 高エネルギーボールミルの構成材料は、高エネルギー攪拌により装置の構成材料

による汚染を考慮して材料選定することが必要となる。本発明では、セラミックが好ましく、特にジルコニアが好ましい。構成材料の混入が発生し難く、仮に混入した場合にも材料特性への影響が最も少ないからである。また、粉碎媒体の径は1~10mmが好ましい。これよりも小さくなると、粉碎力の低下を補うために攪拌羽根を高回転する必要がある、また、酸化処理後に粉末と粉碎媒体とを分離が困難となるためである。そして、これより大きくなると、回転に要するトルクが過大に増大し、更に、容器や攪拌羽根の損傷が起きやすくなるためである。粉碎媒体の充填量は、容器容量の50%を目安として設定するのが好ましいが、この値を過度に上回らない限り弊害は発生し難い。

[0031] 高エネルギーボールミルに合金と共に導入する水は、高純度のものが好ましく、特に超純水が好ましい。不純物を含む水を用いて酸化処理を行う場合、粉末に不純物が付着し、それが製造される酸化物分散型合金に同伴することとなるが、不純物を含む合金は、高温での使用時においてガス発生の原因となり、その強度低下を引き起こすおそれがあるからである。そして、水は、粉末が浸る程度の量を充填するのが好ましい。アトライタによる高エネルギー攪拌で生じる活性な新表面と水との接触を確実にするためである。容器内の雰囲気は空気でも良いが、酸素雰囲気とすることが好ましい。これは、空気中の窒素が材料中に含有されるのを防止するためである。

[0032] 尚、この方法では、高エネルギーボールミル中での攪拌により添加金属の酸化処理を行なっているが、最終的な過剰酸素濃度を100ppm以下とするのであれば、その後に更に合金粉末を酸化雰囲気下で加熱する酸化処理を行なっても良い。これは、高エネルギーボールミルによる酸化処理において、合金粉末中の添加金属の全てを酸化させなかった場合(酸化率100%未満の場合)、後に加熱処理を行なうことで添加金属の酸化を補足的に行い、酸化物量を上昇させるために行なうものである。但し、高エネルギーボールミルによる酸化処理が部分的なものであっても、必要量の分散粒子が形成されていれば、合金の強度は確保できることから、加熱による酸化処理は必ずしも必要となるものではない。また、この補足的な酸化処理により、分散粒子が粗大化するおそれもあるため、この補充的な酸化処理を行なう場合の条件は、酸素圧力を7~9気圧程度の高圧とし、温度700~900℃の範囲で加熱するのが

好ましい。

[0033] また、高エネルギーボールミル処理を長時間実施すると、白金中に酸素が固溶する現象を示すが、この際は粉末を減圧雰囲気中で温度700～900℃の範囲で熱処理することにより過剰の酸素を放出させることが可能である。

[0034] 以上の高エネルギーボールミルによる酸化処理を行なった合金粉末は、成形固化処理を行いバルク状の合金とすることができる。この成形固化処理は、ホットプレスのように加圧しながら焼結する方法が好ましい。ホットプレスの条件は、温度700～1300℃とし、プレス圧力10MPa以上とするのが好ましい。また、合金の酸化を防止するために、ホットプレスの雰囲気は真空雰囲気とするのが好ましい。尚、成形固化処理前には、合金粉末を予備的に仮焼結することが好ましい。

[0035] 成形固化処理後の合金については、鍛造加工により緻密度を向上させることができる。また、所定の形状に成形加工するために圧延加工、押出加工、引き抜き加工等の塑性加工を行なうことができ、また、これらの塑性加工のために熱処理を行なっても良い。圧延加工を行う場合、組織のアスペクト比を高めるためには、材料の圧延加工率が重要であり、これにより圧延方向及び板厚方向の酸化物分散粒子の存在密度を変えることができる。即ち、圧延加工を行うと、材料の板厚方向の酸化物分散粒子間距離は短くなる一方、圧延方向では長くなる。そして、圧延後の熱処理により再結晶粒の成長方向が圧延方向に伸びたアスペクト比の高い形状を形成しやすくなる。そして、この圧延加工率は70%以上であることが望ましく、圧延効率が高いほどアスペクト比の高い組織が得られる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]第1実施形態でアトマイズ法により製造された白金-ジルコニア合金粉末のSEM像である。

[図2]第1実施形態でアトライト処理後の合金粉末のSEM像である。

[図3]第3実施形態で2時間アトライト処理後の線材のSEM像である。

[図4]第3実施形態で30時間アトライト処理後の線材のSEM像である。

[図5]溶接後の比較例のブローホールの状態を示す写真である。

発明を実施するための最良の形態

- [0037] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。本実施形態では、白金中にジルコニウムの酸化物(ジルコニア)粒子が分散した酸化物分散型白金材料を製造した。
- [0038] 第1実施形態: 白金-0.05重量%ジルコニウム合金を真空溶解にて製造し、この合金の溶湯をアルゴン雰囲気中でガスアトマイズして白金-ジルコニウム合金粉を製造した。アトマイズの条件は、噴霧温度2000℃、ガス圧40kPaとした。このときの合金粉の粒径は40 μ mであった。また、図1はこの合金粉のSEM像を示す。図1からわかるように、ここで製造した合金粉は略球形の粉である。
- [0039] 次に、合金粉1500gをアトライタ(寸法:内径200 ϕ ×高さ185mm、材質:ジルコニア、ジルコニア製容器+ジルコニア地福ステンレス製攪拌羽根)に導入した。この際、直径5mmのジルコニアボール7kgと超純水1.0Lを同時に導入した。そして、アトライタの攪拌翼を340rpmで11時間攪拌して合金粉を酸化処理した。図2は、アトライタ処理後の合金粉の形状を示す。アトライタ処理により、球形の合金粉は変形、凝着を繰り返し不定形を呈する。
- [0040] 酸化処理後、合金粉を取り出してダイスに充填し、 1.5×10^{-2} Paの雰囲気中、1200℃で1時間加熱して仮焼結した。焼結後の合金は、寸法40mm×40mm×135mmで、密度7.42g/cm³、緻密度34.6%であった。
- [0041] そして、仮焼結後の合金をホットプレスで成形固化した。この際のプレス温度は1200℃とし、プレス圧力は20MPaとした。また、雰囲気は 1.5×10^{-2} Paの真空雰囲気としてプレス時間を1時間とした。この結果、寸法40.34mm×40.45mm×60.53mmで、密度16.23g/cm³、緻密度75.6%の合金成形体を得た。
- [0042] そして、更に緻密度を向上させるべく、成形体を1300℃の温度下で熱間鍛造した。鍛造後の合金寸法は、65mm×65mm×18mmで、緻密度約100%のとなった。最後に、この合金を冷間圧延で板厚4mmとし、熱処理(1250℃×30min)して焼鈍し、更に板厚1.0mm、0.8mm、0.3mmまで冷間圧延し、3種類の白金-ジルコニウム分散合金の板材を得た。
- [0043] この実施形態で製造された白金-ジルコニウム分散合金について、まず、全酸素量を酸素分析装置にて定量した。そして、白金材料を王水で溶解して残渣を濾別、秤量することでジルコニア量(添加金属酸化物量)を定量した。これらの測定値より本

実施形態の白金材料の過剰酸素濃度及び酸化率を算出したところ、過剰酸素濃度 0ppmであり、酸化率50%であった。また、製造した合金について、王水(温度80℃)に浸漬して白金を溶解させて観察を行い、分散粒子の粒径及び分散状態を確認した。その結果、本実施形態の白金合金のジルコニア粒子の粒径は0.02 μm と推察された。そして、平均粒子間隔を正四面体モデル換算(正四面体の頂点に分散粒子が配置)にて算出したところ、0.19 μm と推定された。

[0044] 第2実施形態:ここでは、第1実施形態において、アトライタ処理後の白金合金粉末を酸化釜中で更に酸化処理した後、第1実施形態と同様の条件で粉末を成形固化して白金材料とした。この際の酸化処理条件は、酸素圧9atm、温度800℃で加熱時間10時間とした。

[0045] この実施形態で製造された白金-ジルコニウム分散合金について、酸化率及び過剰酸素濃度を、第1実施形態同様に算出したところ、過剰酸素濃度95ppm、酸化率100%であった。また、製造した合金について、第1実施形態と同様、分散粒子の粒径及び分散状態を確認したところ、ジルコニア粒子の粒径は0.02 μm 、平均粒子間距離は0.34 μm と推定された。

[0046] 第3実施形態:ここでは、第1実施形態で真空溶解後の白金合金溶湯を鑄造してインゴットとし、これを伸線して0.1mm径の線材とした後、この線材を3mm長に切断した。そして、これを340rpmで30時間アトライタ処理した。図3は、アトライタ処理2時間時点の様子、図4は30時間後の粉末の様子を示す。処理後の粉末を、 1.5×10^{-2} Paの減圧下800℃で10時間熱処理した。そして、第1実施形態と同様の条件で粉末を成形固化して白金材料とした。

[0047] この実施形態で製造された白金-ジルコニウム分散合金の酸化率及び過剰酸素濃度を、第1実施形態同様に算出したところ、過剰酸素濃度60ppm、酸化率100%であった。また、製造した合金について、第1実施形態と同様、分散粒子の粒径及び分散状態を確認したところ、ジルコニア粒子の粒径は0.02 μm と推察され、また平均粒子間隔は0.34 μm と推定された。

[0048] 比較例:ここでは、上記第1～第3実施形態より過剰酸素濃度の高い白金材料を作成した。第1実施形態において、アトライタ処理後の白金合金粉末を酸化釜中で更に

酸化処理した後、第1実施形態と同様の条件で粉末を成形固化して白金材料とした。この際の酸化処理条件は、酸素圧9atm、温度800℃で加熱時間15時間とした。この比較例で製造された白金—ジルコニウム分散合金の酸化率及び過剰酸素濃度を、第1実施形態同様に算出したところ、過剰酸素濃度115ppm、酸化率100%であった。

[0049] 以上の各実施形態及び比較例で製造した白金材料について、クリープ破断試験を行い、更に溶接時のブローホール発生の有無、及び、材料を高温加熱した際のブリスター発生の有無を調査した。クリープ破断強度は0.8mm厚の板材を用い、1400℃、20MPaにて破断までの時間を測定した。そして、溶接試験は1.0mm厚の板材の表面を自動溶接機でスワイプし、目視により溶融部のブローホールの有無を観察した。また、加熱試験は、0.3mm厚の板材を1700℃に加熱して3時間保持し、その後表面のブリスター発生の有無を目視により観察した。これらの検討結果を下記表に示す。

[0050] [表1]

	過剰酸素濃度	Zr 酸化率	クリープ破断時間	ブローホールの有無	ブリスターの有無
第1実施形態	0ppm	50%	208hr	無し	無し
第2実施形態	95ppm	100%	352hr	無し	無し
第3実施形態	60ppm	100%	251hr	無し	無し
比較例	115ppm	100%	364Hr	やや有り	やや有り

[0051] 表1より、本実施形態で製造された白金材料は、いずれもクリープ破断時間が200時間を超えていた。この点、白金のクリープ強度は、1400℃ 100時間の破断荷重で1.7MPaであり、20MPaの荷重では一瞬で切れてしまう。また、現在市販されている従来の強化白金でも1400℃ 20MPaでのクリープ破断時間は100時間程度である。従って、本実施形態の白金材料は、十分な強化がなされていることがわかる。

[0052] そして、本実施形態に係る白金材料は、溶接後、高温加熱後のブローホール、ブリスター発生もなく良好な外観を呈していた。一方、比較例の白金材料では僅かではあるがのブローホール、ブリスターの発生がみられた。図5は、溶接時のブローホール発生の状態を示す。このようなブローホール、ブリスターは、高温における長時間

の使用により成長してボイドとなり、材料強度の低下をもたらすことになる。

産業上の利用可能性

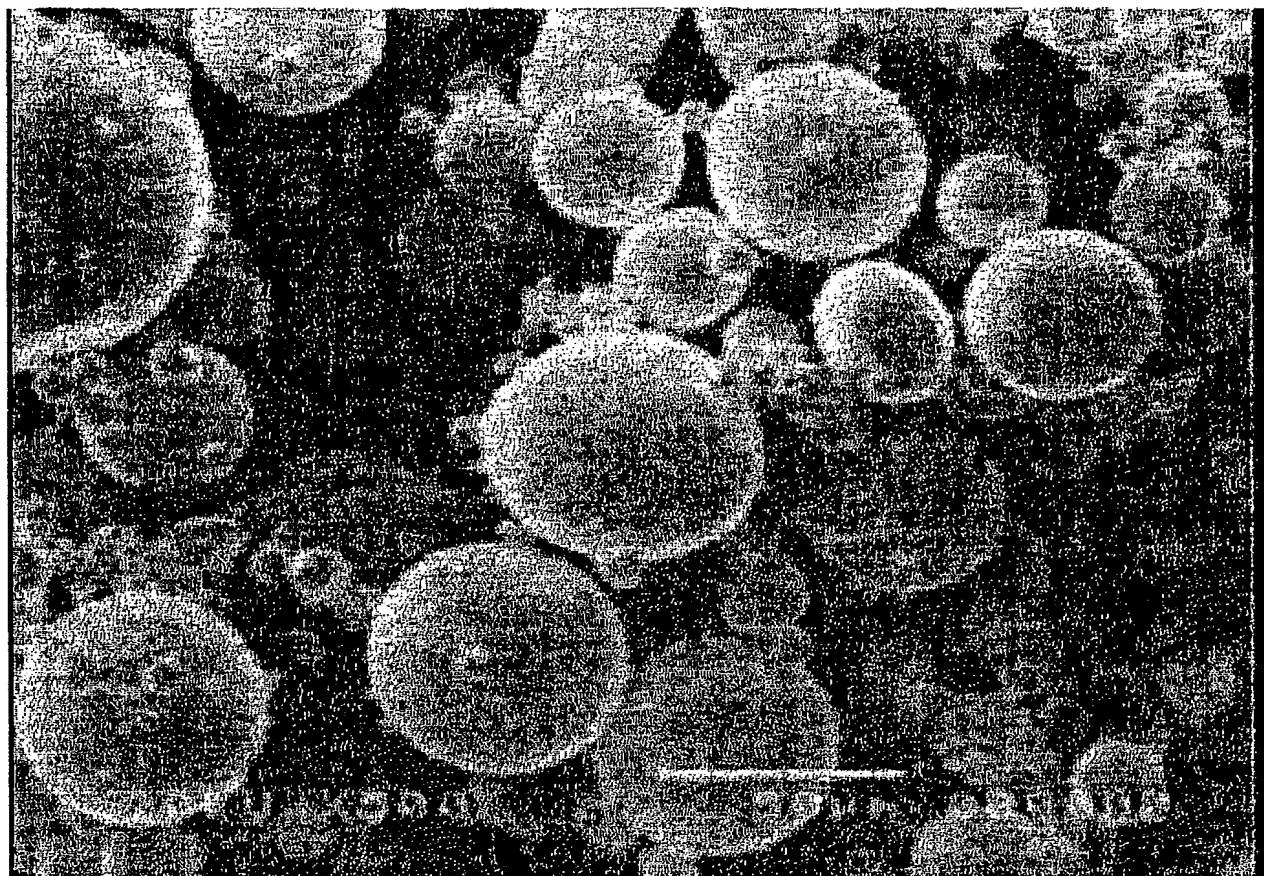
[0053] 以上説明したように、本発明に係る酸化物分散型白金材料は、高温環境下での長期使用に際しても、ブリストアの発生等の材料強度に影響を及ぼす現象を生じさせることなく安定的に使用できる。また、溶接性も良好であり、ブローホール等の溶接欠陥のない健全な溶接部を得ることができる。

請求の範囲

- [1] 白金又は白金合金からなるマトリックス中に添加金属の金属酸化物からなる分散粒子が分散した酸化物分散強化型白金材料において、
添加金属と結合した酸素を除く材料中の酸素濃度が、100ppm以下であることを特徴とする酸化物分散強化型白金材料。
- [2] 分散粒子の平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒子間距離が $0.01\sim 2.7\mu\text{m}$ であり、かつ、分散粒子濃度が $0.01\sim 0.5$ 重量%である請求項1記載の酸化物分散強化型白金材料。
- [3] 添加金属の酸化率が $50\sim 100\%$ である請求項1又は請求項2記載の酸化物分散強化型白金材料。
- [4] 添加金属は、ジルコニウム、カルシウム、イットリウム、サマリウムである請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の酸化物分散強化型白金材料。
- [5] マトリックスは、白金－ロジウム合金、白金－金合金、白金－ロジウム－金合金、白金－イリジウム合金である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の酸化物分散強化型白金材料。

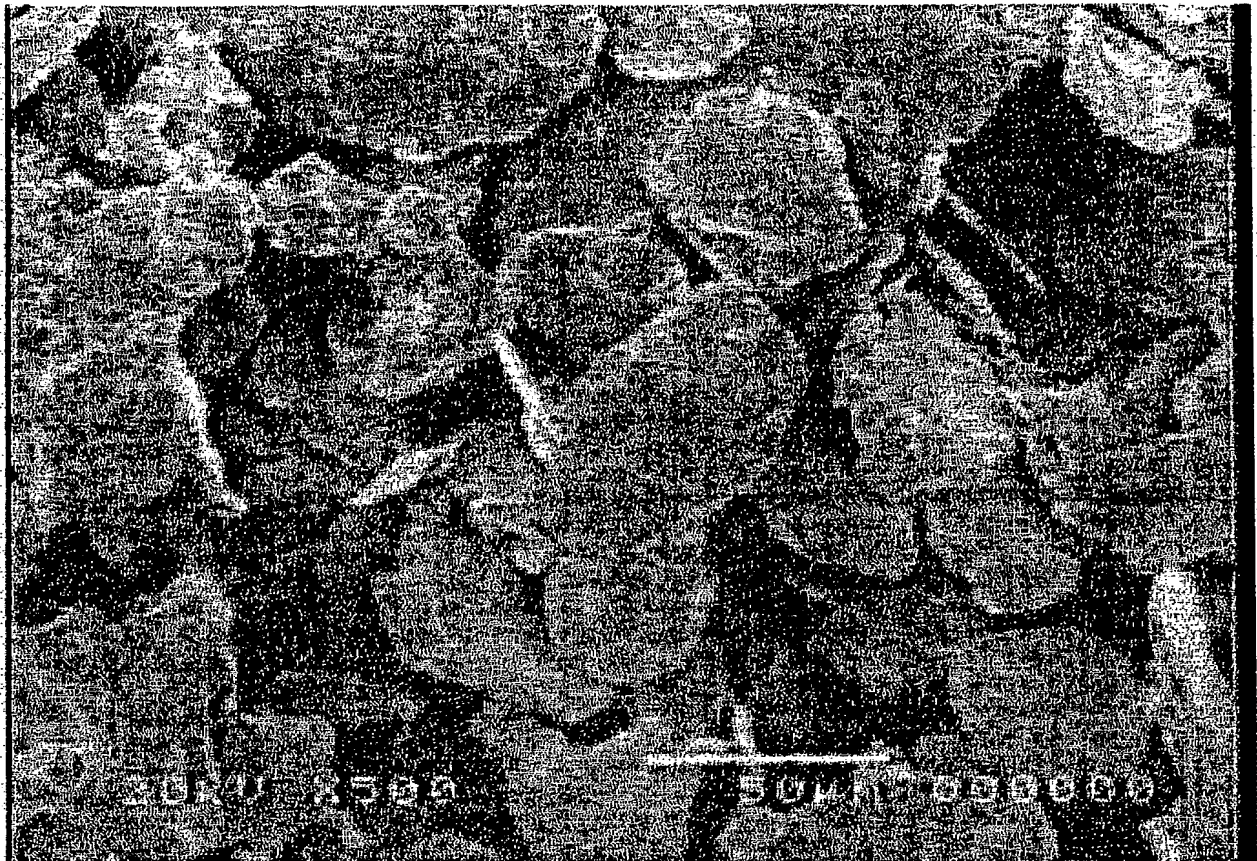
THIS PAGE BLANK (USPTO)

[図1]

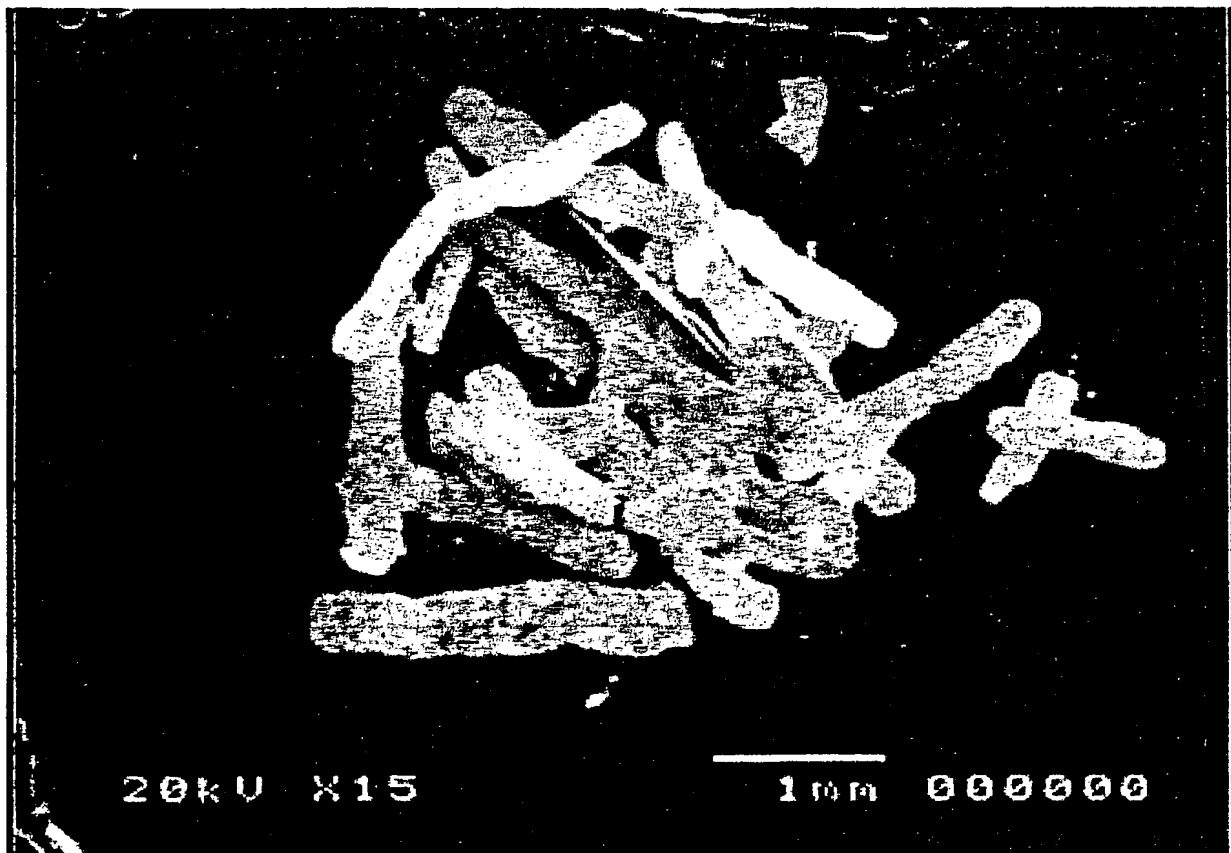


THIS PAGE BLANK (USPTO)

[図2]

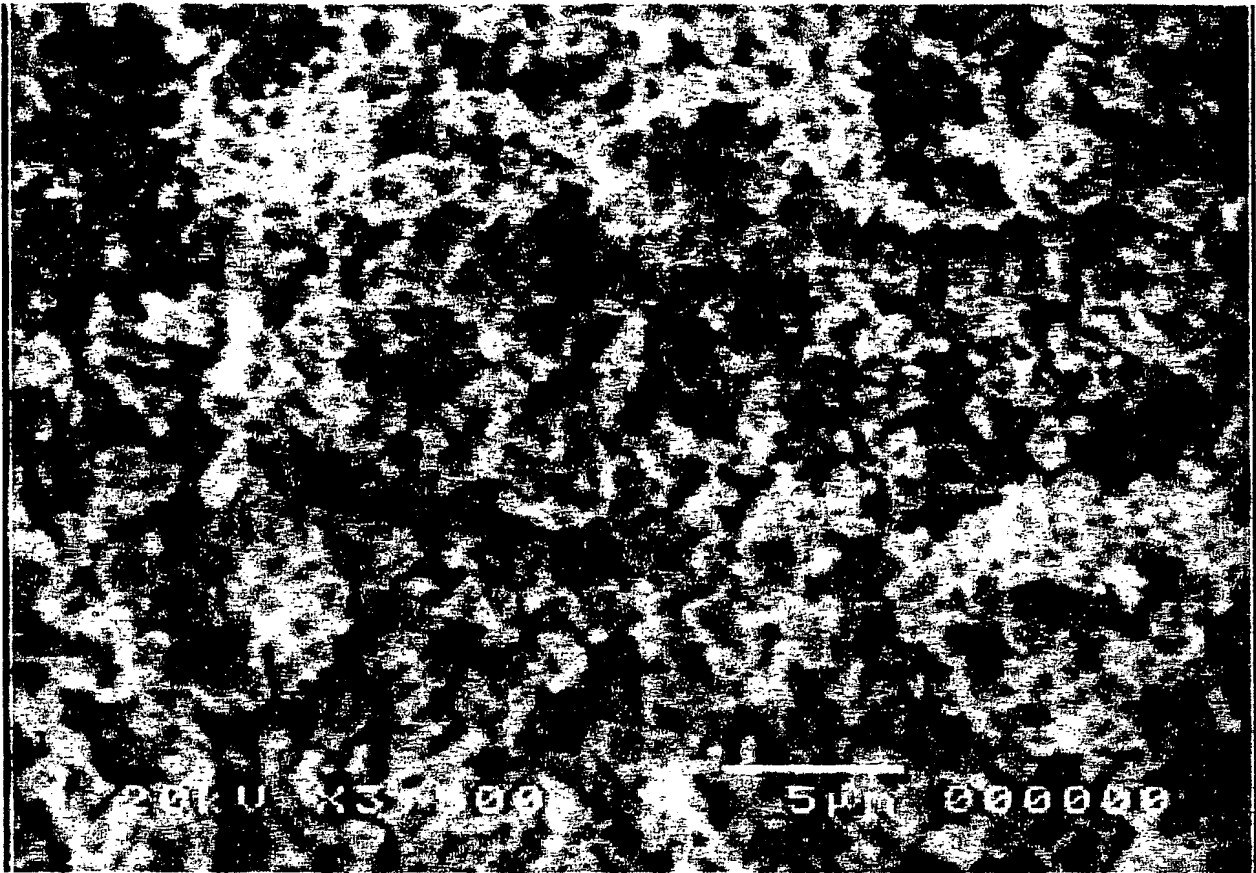


[図3]

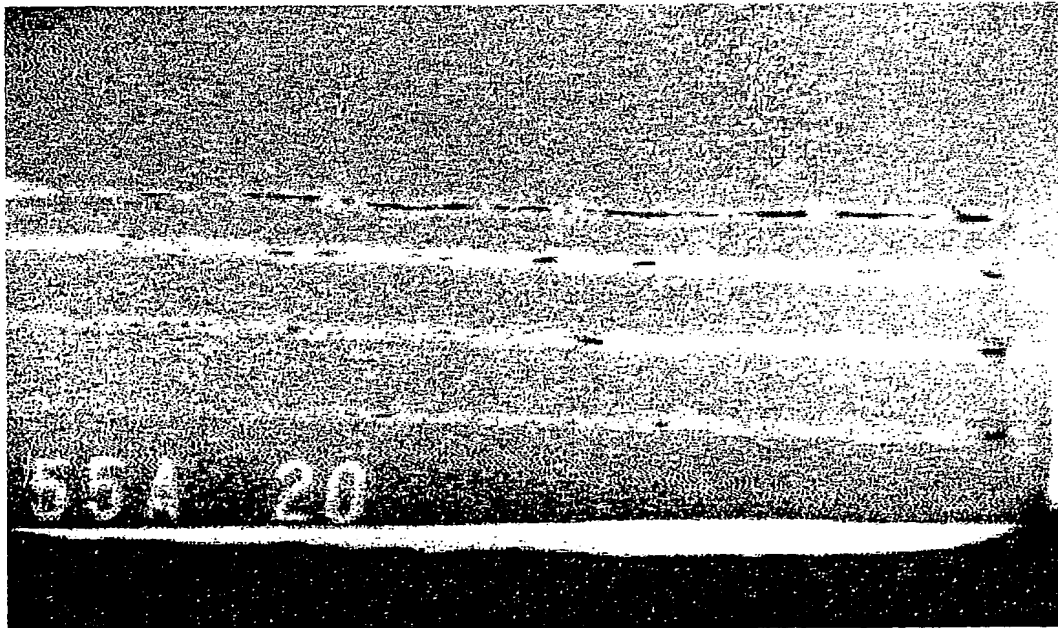


THIS PAGE BLANK (15PT0)

[図4]



[図5]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C5/04 (2006.01), C22C1/05 (2006.01), B22F1/00 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C5/04 (2006.01), C22C1/05 (2006.01), B22F1/00 (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JIOS), [BUNSAN KOKA+BUNSAN KYOKA] * [SANSO NODO+SANSO GANRYO+SANSO GANYURYO]*HAKKIN (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-280070 A (W.C. Heraeus GmbH.),	1, 3-5
Y	20 October, 1998 (20.10.98),	4
A	Claims 1, 2, 14; Par. Nos. [0042], [0045]; full text & EP 870844 A1	2
Y	JP 6-336631 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 December, 1994 (06.12.94), Claim 1 (Family: none)	4
Y	JP 2000-160268 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 June, 2000 (13.06.00), Claim 1 (Family: none)	4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 November, 2005 (16.11.05)Date of mailing of the international search report
29 November, 2005 (29.11.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. C22C5/04 (2006.01), C22C1/05 (2006.01), B22F1/00 (2006.01)			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. C22C5/04 (2006.01), C22C1/05 (2006.01), B22F1/00 (2006.01)			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
JICST ファイル(JOIS), [分散固化+分散強化]*[酸素濃度+酸素含量+酸素含有量]*白金			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 10-280070 A(ウー ツェー ヘーウス ケゼー ルンヤフト ミット ベシユレンクテル ハフツング)	1, 3-5	
Y	1998. 10. 20, 【請求項 1】 , 【請求項 2】 , 【請求項 1 4】 , 【0042】 , 【0045】	4	
A	全文 &EP 870844 A1	2	
Y	JP 6-336631 A(田中貴金属工業株式会社) 1994. 12. 06, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	4	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 16. 11. 2005		国際調査報告の発送日 29. 11. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9351

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-160268 A(田中貴金属工業株式会社) 2000.06.13, 【請求項1】 (ファミリーなし)	4